

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-226981

(43)公開日 平成10年(1998) 8月25日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

D 2 1 H 17/62

D 2 1 H 3/34

7 0 1

B 0 1 F 3/08

B 0 1 F 3/08

A

B 0 1 J 13/00

B 0 1 J 13/00

A

D 2 1 H 17/37

C 0 9 F 1/00

// C 0 9 F 1/00

D 2 1 H 3/38

1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 17 頁)

(21)出願番号

特願平9-46952

(22)出願日

平成9年(1997) 2月17日

(71)出願人 000109635

日本ビー・エム・シー株式会社

東京都千代田区外神田6丁目2番8号

(72)発明者 宮崎 茂

千葉県市原市八幡海岸通17番地2 日本ビ

ー・エム・シー株式会社内

(72)発明者 白石 誠

千葉県市原市八幡海岸通17番地2 日本ビ

ー・エム・シー株式会社内

(72)発明者 沖永 俊治

千葉県市原市八幡海岸通17番地2 日本ビ

ー・エム・シー株式会社内

(74)代理人 弁理士 佐野 忠

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ロジン系物質の水性エマルションの製造方法、その水性エマルション組成物及びサイズ剤

(57)【要約】

【目的】 溶剤を用いる溶剤法、高温・高圧を用いる高温高圧法、乳化分散剤を多く用いる転相乳化法のような問題がなく、従来困難とされたロジン系物質と乳化分散剤の組み合わせも可能であり、しかも、保存安定性、機械的安定性に優れるロジン系物質の水性エマルションの製造方法、その水性エマルション及びこれを用いたサイズ性能の良いサイズ剤を得ること。

【構成】 固形分濃度60～90重量%、全固形分中の乳化剤固形分濃度0.5～20重量%の高濃度混合物を高剪断型回転式乳化分散機を用いて得た後、全固形分濃度を60重量%未満に調整する工程を設けたロジン系物質の水性エマルションの製造方法、その水性エマルション及びこれを含むサイズ剤。

【効果】 上記目的を達成することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳化分散剤水溶液と加熱熔融したロジン系物質を高剪断型回転式乳化分散機を用いて高剪断下で混合し、固形分濃度が60～90重量%、全固形分中の乳化分散剤固形分含有率が0.5～20重量%である高濃度混合物を得る高濃度混合物生成工程と、該高濃度混合物生成工程を経て得られた高濃度混合物に希釈水を混合して全固形分を60重量%未満に濃度調整した水性エマルションを得る水性エマルション生成工程を有するロジン系物質の水性エマルションの製造方法であって、上記高剪断型回転式乳化分散機は乳化機本体に固定されたステータと該ステータと対をなして対向して配置された回転するロータを有し、上記乳化分散剤水溶液と加熱熔融したロジン系物質を高剪断型回転式乳化分散機を用いて高剪断下で混合することは該高剪断型回転式乳化分散機に上記乳化分散剤水溶液と加熱熔融したロジン系物質を連続的に供給し、該ロータのステータに対する回転により生じる高剪断力によって両者を混合することであるロジン系物質の水性エマルションの製造方法。

【請求項2】 乳化分散剤水溶液と加熱熔融したロジン系物質を高剪断型回転式乳化分散機を用いて高剪断下で混合し、固形分濃度が60～90重量%、全固形分中の乳化分散剤固形分含有率が0.5～20重量%である高濃度混合物を得る高濃度混合物生成工程と、該高濃度混合物生成工程で得られた高濃度混合物に水を混合して全固形分を60重量%未満に濃度調整した水性エマルションを得る水性エマルション生成工程を有するロジン系物質の水性エマルションの製造方法であって、上記高剪断型回転式乳化分散機は乳化機本体に固定されかつ離間して配置された複数のリングを有するステータと、該ステータのリングのそれぞれと対をなして対向して配置された複数の回転するリングを有するロータを有し、各対をなすリングを順次配置し、かつ該ステータ及びロータのそれぞれのリングは細長孔及び／又は細孔を有し、上記乳化分散剤水溶液と加熱熔融したロジン系物質を高剪断型回転式乳化分散機を用いて高剪断下で混合することは上記乳化分散剤水溶液と加熱熔融したロジン系物質を該ステータ及びロータの中心側より供給して該ステータ及びロータの順次対をなすそれぞれのリングの該細長孔及び／又は細孔より流出させながらそれぞれのリングの間隙にこれらの乳化分散剤水溶液と加熱熔融したロジン系物質を供給し、該ロータのそれぞれのリングの該ステータのそれぞれのリングに対する回転により高剪断力を加えて両者を混合し、その混合物を順次配置した外側のリング側より順次取り出すロジン系物質の水性エマルションの製造方法。

【請求項3】 ステータの複数のリングは同心円状に離間して配置され、ロータの複数のリングは該ステータのそれぞれのリングと順次互い違いに対向して配置されている請求項2に記載のロジン系物質の水性エマルション

の製造方法。

【請求項4】 乳化分散剤水溶液と加熱熔融したロジン系物質を混合することなくそれぞれ別々のラインで高剪断型回転式乳化機に供給する請求項1ないし3のいずれかに記載のロジン系物質の水性エマルションの製造方法。

【請求項5】 高剪断型回転式乳化機のロータの回転数が毎分1000～25000回であり、ロータの最外側のリングの周速が3～100m/秒である請求項1ないし4のいずれかに記載のロジン系物質の水性エマルションの製造方法。

【請求項6】 水性エマルション生成工程は高濃度混合物生成工程における高剪断型回転式乳化機より乳化分散剤水溶液と加熱熔融したロジン系物質の混合物を順次取り出しながら希釈水で希釈する連続希釈工程である請求項1ないし5のいずれかに記載のロジン系物質の水性エマルションの製造方法。

【請求項7】 水性エマルション生成工程は高剪断型回転式乳化機を使用する請求項6記載のロジン系物質の水性エマルションの製造方法。

【請求項8】 細長孔は0.1～5mm幅のスリットであり、細孔は0.1～5mm直径のノズルである請求項2ないし7のいずれかに記載のロジン系物質の水性エマルションの製造方法。

【請求項9】 乳化分散剤が高分子系乳化分散剤である請求項1ないし8のいずれかに記載のロジン系物質の水性エマルションの製造方法。

【請求項10】 水性エマルション生成工程を経て得られる水性エマルションの分散粒子の平均粒径が0.6 μ mより大きくなく、1 μ mより小さくない粒子が1重量%より多くない請求項1ないし9のいずれかに記載のロジン系物質の水性エマルションの製造方法により製造されたロジン系物質の水性エマルション組成物。

【請求項11】 請求項10の水性エマルション組成物を含有する製紙用サイズ剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高剪断型回転式乳化機を用いることにより、従来の方法では得られない保存安定性、機械的安定性に優れたロジン系物質の水性エマルションの製造方法、そのロジン系物質の水性エマルション組成物及びこれを用いた優れたサイズ性能を示す製紙用サイズ剤に関する。

【0002】

【従来の技術】水性エマルションは、水に不溶な疎水性物質を水性液として低粘度かつ高濃度で供給できることから、多くの産業分野で利用されており、特に疎水性物質としてロジン系物質を用いた水性エマルションは、製紙用サイズ剤、塗料・インキ用改質剤として使用されている。ロジン系物質の水性エマルションの製造方法とし

ては、 溶剤を使用した高压吐出型乳化法、 溶剤を使用しない高温高压吐出型乳化法、 転相乳化法等が知られている。上記 溶剤を使用した高压吐出型乳化法（溶剤法）は、特公昭54-36242号公報に記載されているように、ロジン系物質をトルエン等の水不溶性の揮発性有機溶剤に溶解し、溶液状態にした後、乳化分散剤及び水と予備混合して粒子の粗い水性エマルションを調製し、その混合液をホモジナイザー等の高压吐出型乳化機で乳化して微細な粒子のエマルションにした後、さらに有機溶剤を留去することにより、水性エマルションを得る方法である。この方法は、ロジン系物質が室温でも溶液状態になっているため、乳化時に高温する必要がないという利点がある。また、上記 溶剤を使用しない高温高压吐出型乳化法（高温高压法）は、特開昭50-156564号公報等に記載されているように、ロジン系物質を軟化点以上に加熱し、熔融状態にした後、乳化分散剤及び水と予備混合して粒子の粗い水性エマルションを調製し、その混合液を高压吐出型乳化機で乳化し微細な粒子の水性エマルションを得る乳化方法である。また、転相乳化法は、特開昭52-77206号公報等に記載されているように、加熱熔融したロジン系物質に適当な乳化分散剤及び水を攪拌下に添加しながら、油中水型エマルションから水中油型エマルションへ転相させて水性エマルションを得る方法である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の溶剤法は、乳化終了後に脱溶剤工程が必要であるため生産性は低く、さらには有機溶剤の使用により環境に与える悪影響や製造等の作業を行う上での労働安全衛生上の問題がある。また、上記の高温高压法は、ロジン系物質の熔融粘度を低くするために、ロジン系物質を例えば180℃の高温に加熱し、さらには560Kg/cm²といった高压下で乳化する必要がある、高压吐出型乳化機のシール材などの劣化が激しく、長時間の連続運転が困難であり、生産性に劣るプロセスであるのみならず、特にロジン系物質の軟化点が高くなると均一に微細化されたエマルションを得ることが困難である等の問題がある。その改良方法として、特開平8-117578号公報では高压吐出型乳化機に代えて高剪断型回転式乳化機（キャビトロン（CAVITRON社製））を使用した方法や、特開平7-155576号公報では高压吐出型乳化機に代えて高压衝突型乳化機（マイクロフルイダイザー）を用いた方法が提案されている。しかし、その改善前のものはもとより改善後のいずれの方法でも、ロジン系物質の軟化点が高い場合には、乳化時の温度を高くし、より高回転あるいはより高压で溶解する必要がある、微細で均一な粒子のエマルションを得ることが難しいのみならず、乳化機の耐久性にも問題があり、安定した連続生産が困難であるといった問題、さらにはロジン系物質の熔融温度で劣化する乳化分散剤は使用できな

い等の問題がある。また、上記の方法は、その転相乳化法においては大きな剪断力を必要しない反面、微細で安定な水性エマルションを得るためには多量の乳化分散剤を使用する必要があるため、得られた水性エマルションを用いて製品の使用時に発泡性が問題となったり、また、転相乳化法に使用できる乳化分散剤にはロジン系物質の熔融温度で劣化するものは使用できない等の問題がある。

【0004】本発明の第1の目的は、溶剤法のように環境に悪影響を及ぼしたり、労働安全衛生上の問題があるということのないロジン系物質の水性エマルションの製造方法、そのロジン系物質の水性エマルション組成物及びサイズ剤を提供することにある。本発明の第2の目的は、高温高压法のように特に軟化点の高いロジン系物質を使用した場合には微細で均一な粒子のエマルションを得ることが難しく、乳化機の耐久性に問題があり、連続した生産を行うことに支障があったりすることがないようなロジン系物質の水性エマルションの製造方法、そのロジン系物質の水性エマルション組成物及びサイズ剤を提供することにある。本発明の第3の目的は、転相乳化法のように多量の乳化分散剤を用いることなく得られるロジン系物質の水性エマルションの製造方法、そのロジン系物質の水性エマルション組成物及びサイズ剤を提供することにある。本発明の第4の目的は、高温高压法や転相乳化法のように高温処理のために高温で劣化する乳化分散剤が使用できないというようなことがないようなロジン系物質の水性エマルションの製造方法、そのロジン系物質の水性エマルション組成物及びサイズ剤を提供することにある。本発明の第5の目的は、従来乳化が困難であったロジン系物質と乳化分散剤の組み合わせによってもその乳化が可能になるロジン系物質の水性エマルションの製造方法、そのロジン系物質の水性エマルション組成物及びサイズ剤を提供することにある。本発明の第6の目的は、上記のそれぞれの目的を達成し、かつ保存安定性、機械的安定性に優れたロジン系物質の水性エマルションの製造方法、そのロジン系物質の水性エマルション組成物及びこれを用いた優れたサイズ性能を示す製紙用サイズ剤を提供することにある。本発明の第7の目的は、上記の目的を高効率、簡単、低コストで実現することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、高剪断型回転式乳化機を用いて、乳化分散剤と加熱熔融したロジン系物質の混合を行う場合に、その固形分濃度、乳化剤含有量及び混合方法に選択的効果があること、及びその混合物を希釈する工程を併設することにより微細で均一な粒子のエマルションが得られることを見出し、本発明をするに到った。本発明は、(1)、乳化分散剤水溶液と加熱熔融したロジン系物質を高剪断型回転式乳化分散機

を用いて高剪断下で混合し、固形分濃度が60～90重量%、全固形分中の乳化分散剤固形分含有率が0.5～20重量%である高濃度混合物を得る高濃度混合物生成工程と、該高濃度混合物生成工程を経て得られた高濃度混合物に希釈水を混合して全固形分を60重量%未満に濃度調整した水性エマルションを得る水性エマルション生成工程を有するロジン系物質の水性エマルションの製造方法であって、上記高剪断型回転式乳化分散機は乳化機本体に固定されたステータと該ステータと対をなして対向して配置された回転するロータを有し、上記乳化分散剤水溶液と加熱熔融したロジン系物質を高剪断型回転式乳化分散機を用いて高剪断下で混合することは該高剪断型回転式乳化分散機に上記乳化分散剤水溶液と加熱熔融したロジン系物質を連続的に供給し、該ロータのステータに対する回転により生じる高剪断力によって両者を混合することであるロジン系物質の水性エマルションの製造方法を提供するものである。また、本発明は、

(2)、乳化分散剤水溶液と加熱熔融したロジン系物質を高剪断型回転式乳化分散機を用いて高剪断下で混合し、固形分濃度が60～90重量%、全固形分中の乳化分散剤固形分含有率が0.5～20重量%である高濃度混合物を得る高濃度混合物生成工程と、該高濃度混合物生成工程で得られた高濃度混合物に希釈水を混合して全固形分を60重量%未満に濃度調整した水性エマルションを得る水性エマルション生成工程を有するロジン系物質の水性エマルションの製造方法であって、上記高剪断型回転式乳化分散機は乳化機本体に固定されかつ離間して配置された複数のリングを有するステータと、該ステータのリングのそれぞれと対をなして対向して配置された複数の回転するリングを有するロータを有し、各対をなすリングを順次配置し、かつ該ステータ及びロータのそれぞれのリングは細長孔及び／又は細孔を有し、上記乳化分散剤水溶液と加熱熔融したロジン系物質を高剪断型回転式乳化分散機を用いて高剪断下で混合することは上記乳化分散剤水溶液と加熱熔融したロジン系物質を該ステータ及びロータの中心側より供給して該ステータ及びロータの順次対をなすそれぞれのリングの該細長孔及び／又は細孔より流出させながらそれぞれのリングの間隙にこれらの乳化分散剤水溶液と加熱熔融したロジン系物質を供給し、該ロータのそれぞれのリングの該ステータのそれぞれのリングに対する回転により高剪断力を加えて両者を混合し、その混合物を順次配置した外側のリング側より順次取り出すロジン系物質の水性エマルションの製造方法、(3)、ステータの複数のリングは同心円状に離間して配置され、ロータの複数のリングは該ステータのそれぞれのリングと順次互い違いに対向して配置されている上記(2)のロジン系物質の水性エマルションの製造方法、(4)、乳化分散剤水溶液と加熱熔融したロジン系物質を混合することなくそれぞれ別々のラインで高剪断型回転式乳化機に供給する上記(1)ない

し(3)のいずれかのロジン系物質の水性エマルションの製造方法、(5)、高剪断型回転式乳化機のロータの回転数が毎分1000～25000回であり、ロータの最外側のリングの周速が3～100m/秒である上記

(1)ないし(4)のいずれかのロジン系物質の水性エマルションの製造方法、(6)、水性エマルション生成工程は高濃度混合物生成工程における高剪断型回転式乳化機より乳化分散剤水溶液と加熱熔融したロジン系物質の混合物を順次取り出しながら希釈水で希釈する連続希釈工程である上記(1)ないし(5)のいずれかのロジン系物質の水性エマルションの製造方法、(7)、水性エマルション生成工程は高剪断型回転式乳化機を使用する上記(6)のロジン系物質の水性エマルションの製造方法、(8)、細長孔は0.1～5mm幅のスリットであり、細孔は0.1～5mm直径のノズルである上記

(2)ないし(7)のいずれかのロジン系物質の水性エマルションの製造方法、(9)、乳化分散剤が高分子系乳化分散剤である上記(1)ないし(8)のいずれかのロジン系物質の水性エマルションの製造方法、(10)、水性エマルション生成工程を経て得られる水性エマルションの分散粒子の平均粒径が0.6 μ mより小さくなく、1 μ mより小さくない粒子が1重量%より多くない上記(1)ないし(9)のいずれかのロジン系物質の水性エマルションの製造方法により製造されたロジン系物質の水性エマルション組成物、(11)、上記(10)の水性エマルション組成物を含有する製紙用サイズ剤を提供するものである。

【0006】以下に本発明を詳細に説明する。本発明において、ロジン系物質としては、(A)ロジン類、

(B)ロジン類と α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体との反応生成物である α 、 β -不飽和カルボン酸変性ロジン類、(C)ロジン類と、アルコール類、フェノール類、エポキシ化合物等からなる群の少なくとも1種とのエステル化反応により得られるロジンエステル類、(D)前記ロジンエステル類と α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体との反応生成物である α 、 β -不飽和カルボン酸変性ロジンエステル類、さらにはこれらのロジン系物質の混合物等を例示することができる。上記(A)ロジン類として代表的なものは、ガムロジン、トール油ロジン及びウッドロジンが挙げられ、これらは単独で、あるいは2種以上の混合物として用いられ、上記ロジン類に不均化、水素添加、アルデヒド変性及び重合などの処理を単独あるいは2種以上施したもののロジン類に含まれる。また、上記(B)の α 、 β -不飽和カルボン酸変性ロジン類としては、ロジン類に $-C=C-C=O$ 基含有酸性化合物を1～20重量%、好ましくは3～18重量%付加反応させたものである。上記酸性化合物の代表的な例としては、 α 、 β -不飽和カルボン酸、その酸無水物等が挙げられるが、具体的にはフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコ

ン酸、アクリル酸及びメタクリル酸等が挙げられ、反応方法は公知の方法で行うことができる。

【0007】上記(C)のロジンエステル類は、ロジン類と、アルコール類、フェノール類、エポキシ化合物等からなる群の少なくとも1種とのエステル化反応により得られる化合物であり、完全又は部分エステル化物のいずれでも良く、その混合物でもよい。アルコール類としては、1価のアルコール及び2価以上の多価アルコールのいずれも使用でき、特に3価及び／又は4価のアルコールが好ましく、これらアルコールとしては、例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオール、ペンタエリスリトールエステル、ジグリセリン等を例示することができる。また、アルコール類は、1価のアルコール類及び2価以上の多価アルコール類を2種以上併用することができる。フェノール類としては、1価及び2価以上の多価フェノール類のいずれも使用でき、特に多価フェノール類が好ましく、例えばヒドロキノン、ピロガロール、ビスフェノールA等を例示できる。エポキシ化合物はオキシラン環を有する化合物であり、例えばグリシジルエーテル型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂を使用できる。ロジン類と上記化合物とのエステル化反応は公知の方法で行うことができる。

【0008】ロジン系物質の乳化分散に使用する乳化分散剤は、保護コロイドを形成するものもその中に含まれるが、各種低分子界面活性剤、高分子系乳化分散剤、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性澱粉などを使用することができる。本発明による高剪断型回転式乳化機を用いた水性エマルションの製造方法では、いずれの乳化分散剤でも良好な乳化性が得られるが、特に高分子系乳化分散剤の使用が乳化性、水性エマルションの安定性の点で好ましく、この水性エマルションを含有するサイズ剤のサイズ性能の点でも好ましい。高分子系乳化分散剤としては、アニオン性、カチオン性、あるいはノニオン性の親水性モノマーと疎水性モノマーを共重合したいわゆる両親媒性ポリマーが挙げられる。例えばスチレン-(メタ)アクリル酸系共重合体の部分あるいは完全ケン化物、アニオンあるいはカチオン性モノマーと(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体及びアクリルアミド系共重合体等を例示することができる。また、カチオン性のポリアミノポリアミド-エピクロロヒドリン樹脂、アルキレンポリアミン-エピクロロヒドリン樹脂、ポリ(ジアリルアミン)-エピクロロヒドリン樹脂等を例示することができる。また、これらは単独あるいは2種以上を組み併せて使用してもよい。

【0009】本発明のロジン系エマルションの製造方法においては、高濃度混合物生成工程と、水性エマルション生成工程を有する。まず、高濃度混合物生成工程においては、乳化分散剤水溶液と加熱熔融したロジン系物質をロータとステータを有する高剪断型回転式乳化分散機

を用いて高剪断下で混合し、固形分濃度が60～90重量%、全固形分中の乳化分散剤固形分含有率が0.5～20重量%である高濃度混合物を得る。このようなロータとステータを有する高剪断型回転式乳化分散機として、乳化分散剤水溶液と加熱熔融したロジン系物質を高濃度で均質に混合するために実際に使用される具体的なものとしては、例えば、“分散系レオロジーと分散化技術”(358頁、信山社サイテック刊、1991年5月20日発行)に説明されている高速回転高剪断型攪拌分散機やコロイドミル等が挙げられる。さらに本発明では乳化分散剤水溶液と加熱熔融したロジン系物質を連続的に混合することが好ましく、高剪断型回転式乳化分散機はインライン型であることが好ましい。実際に好ましく使用できる高剪断型回転式乳化分散機としては、攪拌翼(ロータ)の外周部に近接させた固定環(ステータ)の中でロータの高速回転(数千～数万rpm)を行い、その狭い間隙に流体を供給することにより剪断力を流体に与えることができる構造を有するものであって、ロータはステータと数十μm～数十mmの一定間隔を保ちつつ回転できる構造となっており、また、ロータ及びステータが互いに接近する面にはロータ及び／又はステータに溝、細孔、長細孔又は歯が設けてあり、ロータの回転によってキャビテーションや圧力波等の衝撃力を発生させ、より効果的にロータ及びステータの間の限定された領域に存在する流体に強力な剪断力を与えることができる構造となっているものが挙げられる。上記ロータ/ステータの対は乳化分散機内部に複数存在してもよく、例えば同一回転軸上に、複数のロータ/ステータの対が平面状あるいは垂直状に存在し、それぞれのロータ/ステータの対に順次流体を通過させる多段型の構造のものはその対が単独のものよりはより強力な剪断力が得られる。高剪断型回転式乳化分散機としてさらに好ましい構造は、貫通する細孔、長細孔又は歯が複数個設けてある複数の径の異なるリングを、間隔を設けて同一平面上にかつ同心円状に配置したステータと、これらステータのリング間の環状の溝に対応してステータと同様のリングが円盤状の基板に同心円状に配置され、ステータに噛み合わされて回転するロータによって構成され、流体を中央部から外周方向へロータ及びステータのリングを貫通する細孔等を通して通過させ、順次剪断力を流体に与える多段型のものである。

【0010】これを模式的に示すと、例えば図1に示すように、1はステータであり、有底円筒体状の枠体2の底部内側に順次径大のリング3、4、5が離間して配置されかつ固定して設けられ、枠体2の底部を貫通して最内側のリング3内に連通する一方の導入管部6が設けられ、リング3と4の間の枠体2の底部を貫通してこれらリングの間に連通する他方の導入管部7が設けられ(リング3内に連通する一方の導入管部6と他方の導入管部7を設けてもよい)、さらに枠体2の円筒状部には導出

管部8が枠体2の内壁とリング5の間の空隙に連通して設けられている。また、11はロータであり、基板12の内面に順次径大のリング13、14、15が上記リング3と4の間、リング4と5の間、リング5と枠体2の内壁の間に嵌合するように離間して配置されかつ固定して設けられ、基板12の外周中央には回転軸16が固着され、この回転軸16は枠板17の中央部の軸孔(図示省略)に回転自在に嵌挿されている。上記ステータ1のリング3、4、5及び上記ロータ11のリング13、14、15は図2に示すように、混合物を得る際の温度、衝撃に耐える材質からなるリング本体18に、その中心に向かうその高さ方向の細長孔19、19・・・を離間してその全周又はその一部に有するか、図3に示すようにリング本体18の全周又はその一部にその中心に向かう細孔20、20・・・を有する。この場合、ステータ1の各リング、ロータ11の各リングは共に細長孔又は細孔であってもよく、一方が細長孔、他方が細孔であってもよく、その逆でもよく、また、細長孔の幅及び/又は細孔の径は同一又は異なってもよく、さらにステータ1の各リング、ロータ11の各リングそのものも各別あるいは同一リングにおいて両者を併用したものでよい。なお、細長孔はリング本体の高さ寸法の全部を切り欠いた切り溝でもよい。

【0011】このようなステータ1とロータ11は、それぞれのリングが互いに他のリングの間に嵌合されて噛み合わされ、枠体2の開口部が枠板17により適宜手段で密閉された状態で、回転軸16が回転されることにより、ロータ11のそれぞれのリングがステータ1のそれぞれの噛み合わされたリングに対して回転し、一方の導入管部6から例えば加熱熔融したロジン系物質を導入し、他方の導入管部7から分散剤水溶液を導入すると、それぞれのリングは図2、3のように細長孔、細孔を有するのでこれらはその細長孔、細孔を通して噛み合わされたリングの間に流出し、回転方向の剪断力を受けて混合され、これが順次外側の噛み合わされたリングの間でも行われ、その混合物が導出管部8から導出される。図2に示す細長孔は幅0.1～5mmのスリット、図3に示す細孔は0.1～5mmであることが好ましい。なお、上記した高剪断型回転乳化工分散機は、ステータ及びロータの各対をなすリングは平面状に順次配置されたが、垂直状に順次配置されてもよく、その際各リング対は同一径でもよいが、いずれの場合も上述のことを準用することができる。市販されている高剪断型回転式乳化工分散機としては、インラインディスパージングミキサー(YSTRAL社製)、ボックボルトホモジナイザー(ボックボルト社製)、マイルダー((株)荏原製作所製)、ONLATOR((株)櫻製作所製)、ペンタックスミキサー(アルファ・ラバル社製)、SUPRATON(KRUPP社製)、キャビトロン(CAVITRON社製)等が例示できる。

【0012】上述の高剪断型回転式乳化工分散機を用いて得られる混合物は60～90重量%の固形分濃度にするにより、乳化工分散剤の混合物系内の濃度が高くなり、よりロジン系物質と乳化工分散剤成分が均質化され易くなる効果が得られる。また、ロジン系物質と乳化工分散剤水溶液の混合物は高粘度で、不均一な混合になり易いため、乳化工分散機が高剪断型である必要があるが、過剰の剪断は混合物の発熱の原因となるため、均一に混合される程度の剪断力が必要とされる。この点から、ロータの回転数は毎分1000～25000回転(rpm)、ロータの最外側の周速は3～100m/秒の範囲内であることが好ましく、ステータとロータの間隔は0.05～10mmであることが好ましい。その間隔が0.05mm未満の場合は、間隔が狭いため両者が接触したり、また、その間隙に混合物を介在させてロータを回転させるその抵抗が高くなり過ぎ、発熱し過ぎ等の不都合を起こすことがあり、一方その間隙が10mmを越えると均一な混合物が得られず、その結果微細な粒径のエマルジョンが得られない場合がある。

【0013】従来の高圧吐出型乳化工あるいは高剪断型回転乳化工分散機を用いた水性エマルジョンの製造方法の場合には、ロジン系物質と乳化工分散剤水溶液の混合時は、固形分濃度は製品濃度と等しく、例えば多くても50重量%であり、既に水中油滴型エマルジョンが形成されているのに対し、本発明の方法では、高濃度混合物生成工程ではロジン系物質と乳化工分散剤と少量の水が均一に混合され均質化されており、この時点では少なくとも安定な水中油滴型エマルジョンは生成されておらず、高剪断下での混合であるために均一な混合物を得るためには高温を必ずしも必要とせず、熱劣化し易かったり通常的水性媒体ではロジン系物質と組み合わせ使用できない乳化工分散剤も使用でき、そして水性エマルジョン生成工程において希釈水と混合されて60重量%未満の濃度に希釈されることにより、初めて微細で安定な水中油滴型のエマルジョンが生成される。高剪断型回転乳化工分散機を用いる高濃度混合物生成工程において、全固形分濃度が60重量%未満の場合には、ロジン系物質と乳化工分散剤水溶液の混合が不均一になり、また粗大な粒子径の水中油滴型エマルジョンが形成されるため、均一で微細な粒子のエマルジョンが得られず、一方、90重量%を越える場合には乳化工分散剤水溶液が高濃度、高粘度になり過ぎ、ロジン系物質との混合が不均一になる場合があり実用的ではない。高濃度混合物生成工程で使用される高剪断型回転乳化工分散機は、複数台を直列に接続することも可能であり、それぞれの高剪断型回転乳化工分散機における混合物の固形分濃度は同一でも、60～90重量%の範囲で変えることも可能である。

【0014】高濃度混合物生成工程の前工程としては、ロジン系物質は加熱装置を備えたタンク内で加熱されて熔融され、数百～数千センチポイズ(cps)の粘度

で、定量ポンプで高濃度混合物生成工程の高剪断型回転乳化分散機に送られる。乳化分散剤水溶液は、高濃度混合物生成工程で得られる混合物においてその乳化分散剤固形分含有率が全固形分中0.5～20重量及び混合物固形分濃度が60～90重量%になるように乳化分散剤濃度を調整した後、必要に応じて熱交換器によって10～130℃に温度調節され、所定量が定量ポンプで高剪断型回転乳化分散機に供給され、上記の熔融したロジン系物質と混合させる。乳化分散剤水溶液の温度が10℃未満の低温度であると、高剪断型回転乳化分散機内において混ぜ合わされる熔融したロジン系物質の急激な温度低下を起こし、ロジン系物質の急激な粘度増加あるいは固化により、ロジン系物質と分散剤水溶液の均一な混合が困難となる場合がある。また、乳化分散剤水溶液の温度が130℃を越えて高過ぎると、乳化分散剤成分の熱分解等の劣化を生じることがある。乳化分散剤水溶液の温度は好ましくは20～90℃であり、ロジン系物質の熔融温度まで加熱する必要はなく、乳化分散剤の熱劣化を生じない比較的低温が好ましい。ロジン系物質と分散剤水溶液の混合後の温度はロジン系物質と分散剤水溶液の各々の温度、比熱、混合比率及び高剪断型回転乳化分散機より受ける混合エネルギーによって決まるものであり、混合物としての温度は70～180℃が好ましく、70℃未満では水性エマルジョン生成工程での分散が不十分となり、粗大粒子を生成する場合があり、180℃より高いと分散剤成分やロジン系物質の熱劣化が生じる場合がある。乳化分散剤固形分含有率が全固形分中0.5重量%より少ないと、微細な粒子径のエマルジョンが得られず、また、これが20重量%より多いとエマルジョンの発泡性が高くなったり、コスト的にも不利になる。

【0015】本発明において、定量ポンプから供給される乳化分散剤水溶液と熔融状態にあるロジン系物質は、特に乳化分散剤水溶液の温度が低い場合には、それぞれ独立した別の供給管（別々のライン）によって高剪断型回転乳化分散機内に供給されることが好ましい。特開平8-117578号公報に記載されているように、高速回転型乳化機で処理される前に、乳化分散剤水溶液と熔融状態にあるロジン系物質を合流させるような方法では、ロジン系物質と乳化分散剤水溶液の温度の差が大きいとロジン系物質が急激に冷やされ固化するため、合流時に不均一な混合となり、乳化性が悪化し、微細な粒子径の水性エマルジョンが得られないという問題が生じる。実際の乳化に際しては、ロジン系物質や乳化剤の種類、その組み合わせによってロジン系物質、乳化剤水溶液の供給温度、これらの混合濃度、その混合の際の剪断力に最適条件が存在する。

【0016】本発明において、水性エマルジョン生成工程では、高濃度混合物生成工程で得られた乳化分散剤とロジン系物の合計である固形分濃度が60～90重量%

の高濃度混合物の全固形分が60%未満になるように希釈される。この希釈に用いる希釈水（塩や酸、アルカリ等のpH調節剤その他エマルジョンの安定化に寄与する高分子物質等の少なくとも1種を含んでいてもよい）は熱交換器によって温度調整を行い、20～130℃で供給することが好ましい。希釈水の温度が低過ぎると、ロジン系物質と乳化剤水溶液の組成によっては高濃度の両者の混合物が温度ショックにより部分的に固化したり、未分散物を発生するという問題が生じる。希釈水を混合する方法は、バッチ式あるいは連続式のいずれでもよい。バッチ式の場合には高濃度エマルジョン生成工程の高剪断型回転乳化分散機内の温度、圧力と等しい条件の希釈槽に高剪断型回転乳化分散機より導出した混合物を溜め、所定量の希釈水を加え攪拌混合する。連続式の場合は、希釈に用いる水は定量ポンプによって供給し、静止型のインラインミキサー（「スタテックミキサー」（ノリタケ・カンパニーリミテッド社製品の商品名）、「Hi-Mixer」（Toray社製品の商品名）、「スケヤミキサー」（櫻製作所社製品の商品名））、回転型乳化分散機（プロペラミキサー、タービンミキサー、デゾルバー）、高剪断型回転乳化分散機等を用いて、高濃度混合物生成工程の高剪断型回転乳化分散機より順次導出した混合物と順次混合を行うが、高濃度混合物生成工程に使用したのと同様な高剪断型回転乳化分散機を用いることが好ましい。水性エマルジョン生成工程で希釈を行って得られたエマルジョンは、冷却機により室温まで冷却され、取り出される。

【0017】このような方法によって得られるロジン系物質の水性エマルジョンは、平均粒子径が0.6μm以下（0.6μmより大きくない）の微細な粒子であり、さらには1μm以上（1μmより小さくない）の粗大粒子が1重量%以下（多くて1重量%）あるいは含まれないという特徴を有する。これは、本発明が高濃度混合物生成工程と水性エマルジョン生成工程を有し、さらに少なくとも高濃度混合物生成工程において高剪断型回転乳化分散機を使用したことにより、均質な混合物が得られたためと考えられる。従来の公知の乳化方法でも微細の粒子径のエマルジョンは得られる場合があるが、エマルジョン中には1μm以上の粗大な粒子を含むことが多く、この粗大粒子は得られた水性エマルジョンを濾過して製品とする際に目詰まりの原因となったり、製品中で沈降物となったりし、この粗大粒子を含有するサイズ剤が抄紙工程で使用された場合、抄紙機の汚れ問題の原因となる可能性がある。本発明によって得られた水性エマルジョンを含有する製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤は、抄紙系での汚れが低減するとともに、サイズ性能にも優れ、また、製品中の沈殿物が少なく、機械的安定性が優れると言った特徴を有する。

【0018】

【発明の実施の形態】図4に示すように、加熱装置を備

えた釜で熔融したロジン系物質を定量ポンプにより一定流量で供給できるロジン系物質供給部21と、乳化剤と水を混合し、任意の乳化剤濃度に調整し、さらに熱交換器により任意の温度に調整した乳化剤水溶液を定量ポンプにより一定流量で供給できる乳化剤水溶液供給部22とを設け、各々の供給部より熔融したロジン系物質と乳化剤水溶液を高濃度混合物生成工程23に供給し、ここで図1～3で模式的に示され、具体的には例えば図5で示される主要部の構造を有する高剪断型回転式乳化分散機にて混合する。図5に示す装置は、ステータ31は全周壁にノズル(直径0.6～1.5mm)を有する順次径大のリング32、33、34、35が図示省略した枠体に例えば図1の枠体2に対するように固定され、一方ロータ41は全周に等間隔に切り溝(スリット)(幅0.6mm)を設けた順次径大で上記リング32と33の間、リング33と34の間に嵌合されるリング43、44と、上記リング34と35の間に嵌合される全周壁にノズル(直径0.6～1.5mm)を有するリング45を有し、さらに図示省略したが図1に示すように回転軸及び枠板が設けられ、ステータ31とロータ41は図1に示すように密閉される。この状態で、リング43～45がリング32～35と互い違いに対向しているが、ロータ41が回転される(回転数1000～10000rpm、ロータのリングの平均周速3.9～40m/秒)ことによりこれらリング43～45がリング32～35に対して回転し、ステータ31の導入口36、37からそれぞれ供給された熔融したロジン系物質、乳化分散剤水溶液が上記各リングのノズル、スリットを通して流出される毎に両者は回転による剪断力を受けて混合され、図示省略したが図1の導出管部8に相当する導出部からその混合物は取り出される。この高剪断型回転式乳化分散機は1台でもよいが、複数台を用い、前段の高剪断型回転式乳化分散機で得られた混合物を後段の高剪断型回転式乳化分散機にそのまま例えば導入口36のみから再度通すか、あるいは導入口36から混合物を再度通すとともに、同時に乳化剤水溶液あるいは希釈水等を導入口37から通してもよい。高濃度混合物生成工程で得られる混合物は、60～90重量%の固形分濃度(ロジン系物質と乳化剤の固形分)とし、乳化分散剤固形分の全固形分に対する濃度を3～6重量%とし、その混合を行う温度は熔融したロジン系物質の温度が130～160℃、乳化剤水溶液の温度が20～90℃とし、これらの条件で熔融したロジン系物質と乳化剤水溶液が連続的に混合される。

【0019】高濃度混合物生成工程で得られた温度110～150℃の混合物は、水性エマルジョン生成工程24に供給され、ここで温度調節装置により温度調節された希釈水を供給できる希釈水供給部25から供給された温度20～90℃の希釈水とともに混合され、固形分30～60重量%に希釈される。この際、連続的に希釈を

行う場合と非連続的に希釈を行う場合ではその構成は異なるが、連続的に希釈を行う場合には、高濃度混合物生成工程23及び希釈水供給部25より定量ポンプで一定流量供給される混合物及び希釈水を連続的に混合できる混合機、例えば高濃度混合物生成工程で用いた高剪断型回転式乳化分散機を用い、図5において導入口36に混合物、導入口37に希釈水を供給し、両者を混合して希釈する。また、静止型インラインミキサーを用いてこれに準じて連続的に混合する。非連続的に希釈を行う場合には、攪拌機付希釈タンクに高濃度混合物生成工程で得られた混合物と希釈水を供給して攪拌混合する。

【0020】上記の高濃度混合物生成工程23、水性エマルジョン生成工程24、及び乳化剤水溶液供給部22と希釈水供給部25の加熱される工程は、それぞれの工程を実施する際に水が激しく沸騰しないように加圧下のもとで行う。水性エマルジョン生成工程24で得られた水性エマルジョンは、図4に示すように、冷却・減圧部26で室温、常圧まで冷却、減圧されて取り出し部27より製品の水性エマルジョンが得られる。この水性エマルジョンはそのままサイズ剤として用いられるが、添加剤を加えてもよい。

【0021】ロジン系物質としては、熔融温度130～170℃のフマル酸強化ロジン、ロジンの多価アルコールエステル、無水マレイン酸強化ロジンとロジンの多価アルコールエステルの混合物又は無水マレイン酸の強化ロジンエステルをそれぞれ用い、乳化分散剤としては、スチレン-(メタ)アクリル酸系(スチレンと(メタ)アクリル酸を必須成分とし、その他のビニル系モノマーを共重合させてもよい共重合体)アニオン性高分子系乳化剤、アクリルアミド系((メタ)アクリルアミドとアニオン性モノマーを必須成分とし、その他のビニル系モノマーを共重合させてもよい共重合体)アニオン性高分子系乳化剤、又はアクリルアミド系カチオン性高分子系乳化剤((メタ)アクリルアミドとカチオン性モノマーを必須成分とし、その他のビニル系モノマーを共重合させてもよい共重合体)を用いる。

【0022】図5の装置についてその作用は、例えばロータ41のリング43、44とステータ31のリング33について導入口36側から見た図6に示すように、リング43、44のスリット51、リング33のノズル50内には遠心力による流動があり、ロータとステータのリングの間隙のチャンバー52において処理液(例えば高濃度混合物生成工程の熔融したロジン系物質及び乳化分散剤水溶液)はロータが高速回転することにより遠心力を受け、このチャンバー内を通り径方向外側に流れ、一方、チャンバーはロータとステータのリングのスリット、ノズルのずれにより処理液の遠心流れの封じ込めと開放を繰り返す、この時差圧 ΔP が発生する。さらに、ロータとステータの微小隙間53では処理液に対して剪断力が働く。これら、の流れの衝突による衝

撃力が強力な攪拌・破碎効果を発生する（「キャビトン」のカatalogより一部引用）。その他のリングについてもこれに準ずる。この際、高濃度混合物生成工程では、ロジン系物質と乳化分散剤水溶液を各別に高剪断型回転式乳化機に供給することにより、両者の接触が高剪断力場で行われるため混合が均一に行われ、また、混合液の固形分濃度を60～90重量%の範囲内とし、しかも乳化分散剤固形分の全固形分中の濃度を0.5～20重量%の範囲内とすることにより、より均質な両者の混合が行われ（粗大粒子が少ない微細粒子が圧倒的に多いその分布の狭いエマルジョンにすることができる）、水分が少ないためロジン系物質と乳化分散剤固形分の量比の限定により両者の均質な混合が行なわれ易く、そのため温度を上げる必要の度合いも少なく、これらにより熱劣化し易かったり、通常の水性媒体では組み合わせが困難なロジン系物質と乳化分散剤の併用もできる。そしてこのような均一な高濃度混合物を得た後、水性エマルジョン生成工程を設け、ここで希釈して固形分濃度60重量%未満の範囲内とすることにより、粒子径が小さく、その分布の狭い製品の水性エマルジョンを得ることができる。なお、図1～3の装置その他の上述したその変形した装置についても図5の装置について言えることは準用できる。

【0023】

【実施例】以下に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、各実施例における部及び%はいずれも重量基準である。まずはじめに実施例、比較例に使用する材料を以下のように製造する。

製造例1（フマル酸強化ロジン系物質の製造）

200℃で熔融状態にあるガムロジン440部にフマル酸90部を徐々に加え、200℃で2時間攪拌保温した後、さらにホルムアルデヒド処理（変成率1%）トール油ロジンを470部加え、熔融攪拌して均質に混合し、その後得られた反応生成物を室温に冷却した。この反応生成物はフマル酸が9%付加されたフマル酸強化ロジンである。

【0024】製造例2（ロジン物質の多価アルコールエステルの製造）

攪拌機、温度計、窒素導入管、分水器及び冷却器を備えた1リットル容積のフラスコに、酸価170のガムロジン600部とグリセリン55部を仕込み、270℃で15時間エステル化反応させてロジン物質の多価アルコールエステルの反応生成物を得た。

【0025】製造例3（無水マレイン酸強化ロジンとロジンエステル混合物の製造）

200℃で熔融状態にあるガムロジン43部に無水マレイン酸7部を加え、200℃で2時間攪拌保温した後、製造例2のロジンエステル50部を加え熔融状態で攪拌混合し、無水マレイン酸強化ロジンとロジンエステルの

1：1重量比の混合物を得た。

【0026】製造例4（無水マレイン酸強化ロジンエステルの製造）

製造例2で得られたロジンエステルグリセリンエステル93部を200℃まで加熱、熔融し、無水マレイン酸7部を加え200℃で3時間加熱保温し、無水マレイン酸反応生成物である無水マレイン酸強化ロジンエステルを得た。

【0027】製造例5（スチレン-メタクリル酸系アニオン性高分子系乳化分散剤の製造）

攪拌機、温度計及び窒素ガス導入管を備えた1リットル容積の耐圧フラスコにスチレン50部、メタクリル酸30部、アクリル酸10部、アクリル酸ラウリル10部、過硫酸アンモニウム1部及び水225部を攪拌混合し、150℃で2時間加熱した。ついで60℃まで冷却し、48.5%水酸化ナトリウム35.5部を徐々に滴下し、30分間攪拌した後室温まで冷却することにより、固形分30%のポリマー分散液であるスチレン-メタクリル酸系アニオン性高分子系乳化分散剤を得た。

【0028】製造例6（実施例用カチオン性高分子系乳化分散剤の製造）

特開平3-227481号公報の実施例の疎水性基を有するカチオン性ポリ（メタ）アクリルアミドの製造方法に従い、以下のようにして高分子系乳化分散剤を製造した。攪拌機、温度計、還流冷却管及び窒素ガス導入管を備えた1リットル容積の四つ口フラスコに、ジメチルアミノエチルメタクリレート31.4部、50%アクリルアミド水溶液85.3部、スチレン20.8部、イオン交換水100.6部、イソプロピルアルコール143.3部、n-ドデシルメルカプタン0.6部を仕込み、20%酢酸水溶液にてpH4.5に調節した。この混合液を攪拌しながら窒素ガス雰囲気下で、60℃まで昇温した。重合開始剤として過硫酸アンモニウムの5%水溶液2.3部を加え、80℃まで昇温し、1.5時間保持した後、過硫酸アンモニウムの5%水溶液0.7部を追加した。さらに1時間同温度に保持した後、イソプロピルアルコールを留去し、さらに水を加え、固形分濃度30%のポリマー溶液であるカチオン性高分子系乳化分散剤を得た。

【0029】製造例7（実施例用アニオン性高分子系乳化分散剤の製造）

攪拌機、温度計、還流冷却管及び窒素ガス導入管を備えた1リットル容積の四つ口フラスコに、ノルマルブチルメタクリレート19部、50%アクリルアミド水溶液96部、80%アクリル酸水溶液8部、イオン交換水83部、イソプロピルアルコール88部、n-ドデシルメルカプタン0.9部を仕込み、この混合液を攪拌混合しながら窒素ガス雰囲気下で、60℃まで昇温した。重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.14部を加え、80℃まで昇温し、2時間保持した後、イオン交換

水を加え、次いでイソプロピルアルコールを留去し、固形分濃度35%のポリマー溶液であるアニオン性高分子系乳化分散剤を得た。

【0030】実施例1

図4に示す工程に従って、ロジン系物質供給部21においては製造例1で得たフマル酸強化ロジンを150℃で熔融し、その熔融したフマル酸強化ロジンを150℃に保持する。また、乳化剤水溶液供給部22においては製造例5で得たアニオン性高分子系乳化分散剤をライン中で連続的に水で希釈して高濃度混合物生成工程での乳化分散剤量及び混合物の固形分濃度が所定の値となるように固形分濃度を調整した後、加熱装置によりその温度が80℃になるように加熱する。ついで、高濃度混合物生成工程23において、高剪断型回転式乳化機としてキャビトロンCD-1010を使用するが、キャビトロンCD-1010は、そのステータとロータが図5に示すステータとロータのいずれのリングも同図のスリットと同形状で幅が0.6mmのスリットを形成したものであり、ロータの最外リングの周速3.9m/秒、ロータの回転数1000rpmで運転する。このような運転状況下において図5に示す導入口36及び導入口37に相当するそれぞれの導入口に、ロジン系物質供給部21から定量ポンプにより上記の150℃に保持した熔融状態のフマル酸強化ロジンを供給するとともに、乳化剤水溶液供給部22から高濃度混合物生成工程での乳化分散剤が5%及び混合物の固形分濃度が76%となるように所定の濃度に調整し、80℃に加熱した乳化剤水溶液を定量ポンプにより供給し、両者を上述した作用に基づいてこの乳化機内で混合し、図1の導入管部8に相当する導出口からフマル酸強化ロジンと乳化剤水溶液の混合物を順次取り出す。このようにして得た混合物は、固形分濃度（乳化分散剤の固形分とフマル酸強化ロジンの合計）76%、温度は110℃であった。次に、水性エマルション生成工程25でこの混合物を希釈するが、ここでは非連続式混合を行うように、攪拌装置付希釈タンクに高濃度混合物生成工程23で得られた上記の混合物（温度110℃）を500g収容するとともに、予め希釈水供給部24において用意しておいた90℃の水を585g供給し、30分攪拌混合する。そして、攪拌下、冷却し、製品としてのロジン系物質の水性エマルションを得た。得られた水性エマルションは固形分濃度が35%、全固形分中の乳化分散剤の固形分が5%、平均粒子径が0.45μmであった。

【0031】実施例2

実施例1において、乳化分散剤の固形分を全固形分中4%、高濃度混合物生成工程を経て得られた混合物の固形分濃度を72%、水性エマルション生成工程を経て得られたエマルションの固形分濃度を40%とし、キャビトロンCD-1010のロータの最外リングの周速を23m/秒、ロータの回転数を6000rpmとなるように

し、さらに水性エマルション生成工程においてスタティックミキサー（混合する2液のそれぞれを一定流量供給してライン中で混合される混合機）を用い、高濃度混合物生成工程において順次取り出される混合物と、90℃の水を一定流量供給しながら混合分散する連続式混合を行った以外は同様にして平均粒子径0.40μmのロジン系物質の水性エマルションを得た。

【0032】実施例3

実施例2において、乳化分散剤の固形分を全固形分中3%、高濃度混合物生成工程を経て得られた混合物の固形分濃度を67%、水性エマルション生成工程を経て得られたエマルションの固形分濃度を50%とし、キャビトロンCD-1010のステータ及びロータをそれぞれのリングが直径0.6mmの細孔を全周に有するノズルタイプに変更し、ロータの最外リングの周速を39m/秒、ロータの回転数を10000rpmとなるようにし、さらに水性エマルション生成工程において実施例1で用いたと同じ構成のキャビトロンCD-1010を用いてロータの最外リングの周速を23m/秒、ロータの回転数を6000rpmとした連続混合を行い、その他は実施例2の高濃度混合物生成工程における条件と同様にして平均粒子径0.25μmのロジン系物質の水性エマルションを得た。

【0033】実施例4

実施例3において、高濃度混合物生成工程での乳化剤水溶液の温度を120℃とし、乳化剤水溶液と熔融したロジン系物質の2液を同一管中で1液に混合し、この混合液をキャビトロンCD-1010に供給した以外は同様にして平均粒子径0.40μmのロジン系物質の水性エマルションを得た。

【0034】実施例5

実施例3において、高濃度混合物生成工程において使用するキャビトロンCD-1010のステータ及びロータとしてそれぞれのリングの細孔の直径が1.5mmであるノズルタイプを使用した以外は同様にして平均粒子径0.35μmのロジン系物質の水性エマルションを得た。

【0035】実施例6

実施例3において、高濃度エマルション生成工程においてキャビトロンCD-1010を2台直列に連結し、1台目から順次得られた混合液を2台目の図5の導入口36に相当する導入口から導入し、その2台目から得られた混合液の固形分濃度を61%、乳化分散剤水溶液の供給時の温度を40℃、2台ともロータの最外リングの周速を31m/秒、ロータの回転数を8000rpmとした以外は同様にして平均粒子径0.20μmのロジン系物質の水性エマルションを得た。

【0036】実施例7

実施例3において、ロジン系物質として製造例3で得られた無水マレイン酸強化ロジンとロジンエステル混合物

を使用し、乳化分散剤として製造例6で得られたカチオン性高分子乳化分散剤を使用し、ロジン系物質の供給時の温度を140℃、乳化分散剤水溶液の供給時の温度を30℃、希釈水の供給時の温度を25℃とし、乳化分散剤の固形分を全固形分中4%、高濃度混合物生成工程を経て得られた混合物の固形分濃度を82%、水性エマルジョン生成工程を経て得られたエマルジョンの固形分濃度を45%とした以外は同様にして平均粒子径0.28μmのロジン系物質の水性エマルジョンを得た。

【0037】実施例8

実施例3において、ロジン系物質として製造例3で得られた無水マレイン酸強化ロジンとロジンエステル混合物を使用し、乳化分散剤として製造例7で得られたアニオン性高分子乳化分散剤を使用し、ロジン系物質の供給時の温度を140℃、乳化分散剤水溶液の供給時の温度を40℃、希釈水の供給時の温度を60℃とし、乳化分散剤の固形分を全固形分中5%、高濃度混合物生成工程を経て得られた混合物の固形分濃度を89%、同工程のキャビトンCD-1010のロータの最外リングの周速を31m/秒、ロータの回転数を8000rpmとし、水性エマルジョン生成工程を経て得られた混合液の固形分濃度を45%とした以外は同様にして平均粒子径0.25μmのロジン系物質の水性エマルジョンを得た。

【0038】実施例9

実施例3において、ロジン系物質として製造例4で得られた無水マレイン酸強化ロジンエステルを使用し、乳化分散剤として製造例5で得られたアニオン性高分子乳化分散剤を使用し、ロジン系物質の供給時の温度を160℃、乳化分散剤水溶液の供給時の温度を60℃、希釈水の供給時の温度を80℃とし、乳化分散剤の固形分を全固形分中6%、高濃度混合物生成工程を経て得られた混合液の固形分濃度を85%、水性エマルジョン生成工程を経て得られた混合液の固形分濃度を50%とした以外は同様にして平均粒子径0.23μmのロジン系物質の水性エマルジョンを得た。

【0039】実施例10

実施例4において、高濃度混合物生成工程で使用する高剪断型回転式乳化機をボックボルト100型(ボックボルト社製)に代え、ロータの周速を19m/秒、ロータの回転数を3000rpmとし、高濃度混合物生成工程で得られた混合物の固形分濃度を72%とした以外は同様にして平均粒子径0.42μmのロジン系物質の水性エマルジョンを得た。

【0040】比較例1

実施例3において、高濃度混合物生成工程での固形分濃度を50%とすることにより、高濃度混合物生成工程を経た水性分散物を得、水性エマルジョン生成工程は行わなかった以外は同様にして平均粒子径1.8μmのロジン系物質の水性エマルジョンを得た。

【0041】比較例2

実施例3において、水性エマルジョン生成工程でのエマルジョンの固形分濃度を62%とした以外は同様に操作したが、冷却・減圧部においてエマルジョンが固化し、製造ラインを閉塞したためロジン系物質の水性エマルジョンは得られなかった。

【0042】比較例3

実施例3において、高濃度混合物生成工程での混合物の固形分濃度を55%とし、水性エマルジョン生成工程を経て得られたエマルジョンの固形分濃度を50%とした以外は同様にして平均粒子径1.5μmのロジン系物質の水性エマルジョンを得た。

【0043】比較例4

実施例7において、ロジン系物質の供給時の温度を160℃、乳化分散剤水溶液の供給時の温度を150℃、乳化分散剤の固形分を全固形分中5%、高濃度混合物生成工程での分散液の固形分濃度を45%とし、水性エマルジョン生成工程において高圧吐出型乳化機であるゴーリンホモジナイザーを使用し、高濃度混合物生成工程における固形分濃度と同じ固形分濃度45%で400kgf/cm²の圧をかけて処理した以外は同様にして平均粒子径0.45μm、粒子径1μm以上が1.3%含まれるロジン系物質の分散液を得た。

【0044】比較例5

実施例9において、ロジン系物質の供給時の温度を180℃、乳化分散剤水溶液の供給時の温度を160℃、水性エマルジョン生成工程において高圧吐出型乳化機であるゴーリンホモジナイザーを使用し、高濃度混合物(予備分散液)生成工程における固形分濃度と同じ固形分濃度50%で600kgf/cm²の圧をかけて処理した以外は同様に操作したところ、初期には平均粒子径0.40μm、粒子径1μm以上が1.1%含まれるロジン系物質の水性エマルジョンが得られたが、処理を行う時間の経過につれてゴーリンホモジナイザーのシール部の劣化の影響のため、粒子径が大きくなり、処理開始2時間後には平均粒子径0.65μm、粒子径1μm以上が7%含まれるロジン系物質の水性エマルジョンが得られた。

【0045】比較例6

加熱及び冷却が可能な攪拌羽根付きの耐圧フラスコを用いて、製造例3で得られたロジン系物質を約150℃に加熱熔融し、攪拌しながら、製造例6で得られたカチオン性高分子乳化分散剤を全固形分中7%になるように添加して混合し、油中水型のエマルジョンとした。これに攪拌下、熱水を徐々に加えて転相させ水中油型のエマルジョンとし、これにさらに熱水を素早く添加して混合し、安定な水中油型エマルジョンとした後、室温まで冷却した。このようにして、平均粒子径0.48μm、粒子径1μm以上が1.5%含まれるロジン系物質の水性エマルを得た。

【0046】比較例7

加熱及び冷却が可能な攪拌羽根付きの耐圧フラスコを用いて、製造例4で得られたロジン系物質を約160℃に加熱熔融し、攪拌しながら、製造例5で得られたアニオン性高分子乳化分散剤を全固形分中10%になるように添加して混合し、油中水型のエマルジョンとした。これに攪拌下、熱水を徐々に加えて転相させ水中油型のエマルジョンとし、これにさらに熱水を素早く添加して混合し、安定な水中油型エマルジョンとした後、室温まで冷

却した。このようにして、平均粒子径0.73 μ m、粒子径1 μ m以上が10%含まれるロジン系物質の水性エマルを得た。上記実施例、比較例の主要な製造条件を表1、2に簡単にまとめて示すとともに、これら実施例、比較例のそれぞれにおいて述べた得られた水性エマルジョンの粒子径を表1、2にまとめて示す。

【0047】

【表1】

【0048】

【表2】

【0049】実施例及び比較例の結果より、実施例では粒子径を0.2～0.45 μ m、1 μ m以上（小さくても1 μ m）の割合を0にすることができ、これを同効の範囲まで拡大すると前者は0.2～0.5 μ mとすることができ、これに対し、比較例1では、「高濃度混合物生成工程」における固形分濃度が低過ぎるため、この工程で水性分散液が生成してしまい、実質的には「高濃度混合物生成工程」を経ずにこの工程が「水性エマルジョン生成工程」となっており、ロジン系物質と乳化剤水溶液の均一な混合が行われず、微細な分散粒子が得られないことを示し、比較例2では、「水性エマルジョン生成工程」における固形分濃度が高過ぎるため固形化し、比較例3では、「水性エマルジョン生成工程」における固形分濃度が適当でも「高濃度混合物生成工程」における固形分濃度が低過ぎるため比較例1と同様な結果になり、比較例4では、実施例7のものを高温高圧乳化法で乳化した場合に相当し、「高濃度混合物生成工程」を「予備分散生成工程」として、また、「水性エマルジョン生成工程」を高圧吐出型乳化機を用いた「微粒子化工程」として乳化を行ったが、実施例7よりも粒子径の大きなエマルジョンしか得られないことを示す。また、比較例5では実施例9を比較例4と同様の高温高圧乳化法で乳化を行ったが、実施例9に比較し、粒子径が大きいものしか得られないのみならず、乳化温度が高過ぎるため乳化機のシール部分の劣化が起り、安定した製造が困難であることを示す。比較例6及び7はそれぞれ実施例7及び9のロジン系物質及び乳化分散剤の組み合わせで、乳

化分散剤量を多く使用して転相乳化方法で乳化を行ったが、乳化剤使用量を多くしてもそれぞれの実施例より粒子系の大きなエマルジョンしか得られず、特に比較例7の場合その傾向が顕著であった。実施例のロジン系物質の水性エマルジョンは、乳化分散剤の種類、ロジン系物質の種類の如何にかかわらず使用でき、例えば乳化分散剤は室温で供給してもよいため熱劣化し易いものも使用でき、これらにより従来のロジン系物質の水性エマルジョンを得る方法よりも生産性に優れ、しかも微細な粒子径の分散体を有するロジン系物質の水性エマルジョンが得られる。上記実施例及び比較例で得られた各ロジン系物質の水性エマルジョン組成物を用いて、サイズ効果試験、機械的安定性試験、静置安定性試験を行った結果を表2に示す。なお、試験条件は次のとおりである。

【0050】（サイズ効果試験1）晒クラフトパルプ（針葉樹体広葉樹のパルプ比が1対9である混合パルプ）をパルプ濃度が2.5%になるように硬度100ppmの希釈用水で希釈し、ビーターを用いて400mlカナディアンスタンダードフリーネスまで叩解した。次いで得られたパルプスラリー1.2リットルを離解機に秤取し、攪拌下、硫酸バン土を対パルプ1.5%加えた後、上記実施例、比較例のそれぞれから得られたロジン系物質の水性エマルジョンを各別に対パルプ0.2%添加した。それからpH4.5の希釈水でこの得られたパルプスラリーを濃度0.25%まで希釈し、定着剤としてカチオン性ポリアクリルアミド（日本ビー・エム・シー（株）製紙力増強剤DS410）を対パルプ0.05

%添加し、ノーブルアンドウッド抄紙機で抄紙pH4.5で抄紙し、得られた湿紙の乾燥はドラムドライヤーを用いて100℃、100秒の条件で行い、坪量65g/m²の上記実施例、比較例のそれぞれの試験紙を得た。得られたそれぞれの試験紙を恒温恒湿(20℃、相対湿度65%)環境下で24時間調湿した後、サイズ度をステキト法で測定した。このサイズ度測定法は製造例1で得られたロジン系物質を使用したロジン系物質の水性エマルジョン(実施例1~6、10、比較例1~3)についてのみ行った。

【0051】(サイズ効果試験2)上記のサイズ効果試験1と同一条件で叩解して得たパルプスラリー1.2リットルを離解機に秤取し、攪拌下、軽質炭酸カルシウム(奥多摩工業(株)製タマパール121S)を対パルプ3.0%加え、硫酸バン土を対パルプ1.0%、上記紙力増強剤DS410を対パルプ0.2%添加した後、上記実施例、比較例のそれぞれから得られたロジン系物質の水性エマルジョンを各別に対パルプ0.4%添加した。それからpH8の希釈水でこの得られたパルプスラリーを濃度0.25%まで希釈し、上記軽質炭酸カルシウムをさらに対パルプ5%、歩留まり剤として高分子量カチオン性ポリアクリルアバドを対パルプ0.01%添加し、ノーブルアンドウッド抄紙機で抄紙pH8で抄紙

し、得られた湿紙の乾燥はドラムドライヤーを用いて100℃、80秒の条件で行い、坪量65g/m²の上記実施例、比較例のそれぞれの試験紙を得た。得られたそれぞれの試験紙を恒温恒湿(20℃、相対湿度65%)環境下で24時間調湿した後、サイズ度をステキト法で測定した。このサイズ度測定法は製造例3、4で得られたロジン系物質を使用したロジン系物質の水性エマルジョン(実施例7~9、比較例4~7)についてのみ行った。

【0052】(静置安定性試験)長さ30cm、内径2.1cmの試験管に100mlの上記実施例、比較例の各ロジン系物質のエマルジョン組成物を各別に入れ、2ヶ月静置後、底部に沈殿した沈殿物の高さ(mm)を測定した。

【0053】(機械的安定性試験)上記実施例、比較例の各ロジン系物質のエマルジョン組成物50gを各別にかップに入れ、温度25℃、荷重25Kg、回転数800rpmにて10分間マーロン式安定性試験を行った。各カップ毎の生成した凝集物を325メッシュ金網にて汙過して各カップ毎の全固形分に対する析出量を測定し百分率で表した。

【0054】

【表3】

	サイズ剤効果試験1	サイズ剤効果試験2	安定性試験	
	ステキヒトサイズ度 (秒)	ステキヒトサイズ度 (秒)	機械的 安定性 (%)	静置安 定性 (mm)
	添加率0.2%	添加率0.4%		
実施例1	21	—	0.3	0
実施例2	22	—	0.3	0
実施例3	25	—	0.2	0
実施例4	23	—	0.3	0
実施例5	23	—	0.3	0
実施例6	26	—	0.2	0
実施例7	—	24	0.2	0
実施例8	—	21	0.1	0
実施例9	—	17	0.1	0
実施例10	22	—	0.3	0
比較例1	13	—	1.2	15
比較例2	—	—	—	—
比較例3	14	—	1.1	12
比較例4	—	14	0.5	1
比較例5	—	11 (直後) 8 (2時間後)	0.6 (直後) 0.8 (2時間後)	3 (直後) 6 (2時間後)
比較例6	—	16	0.5	2
比較例7	—	7	0.9	8

【0055】上記結果から、実施例のロジン系物質の水性エマルジョン組成物をサイズ剤として用いた場合には、比較例のものに比べ、サイズ効果試験、サイズ剤の安定性試験のいずれも優れ、乳化性に優れていることが分かる。

【0056】

【発明の効果】本発明によれば、溶剤法のように環境に悪影響を及ぼしたり、労働安全衛生上の問題があるようなことがなく、高温高压法のように特に軟化点の高いロジン系物質を使用した場合には微細で均一な粒子のエマルジョンを得ることが難しく、乳化機の耐久性に問題があり、連続した生産を行うことに支障があったりすることがなく、転相乳化法のように多量の乳化分散剤を用いることなく、高温高压法や転相乳化法のように高温処理のために高温で劣化する乳化分散剤が使用できないというようなことがなく、従来乳化が困難であったロジン系物質と乳化分散剤の組み合わせによってもその乳化が可能になり、しかも保存安定性、機械的安定性に優れ、高効率、簡単、低コストで実現することができるロジン系物質の水性エマルジョンの製造方法、そのロジン系物

質の水性エマルジョン組成物及びこれを用いた優れたサイズ性能を示す製紙用サイズ剤を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる高剪断型回転式乳化分散機の一例の模式図の一部を切り欠いた分解説明図である。

【図2】そのロータ、ステータの一例の主要部の斜視図である。

【図3】そのロータ、ステータの他の一例の主要部の斜視図である。

【図4】本発明の製造方法の一実施例の工程説明図である。

【図5】その一工程で使用される高剪断型回転式乳化分散機的主要部の一部を切り欠いた分解斜視図である。

【図6】その原理説明図である。

【符号の説明】

1、31 ステータ

11、41 ロータ

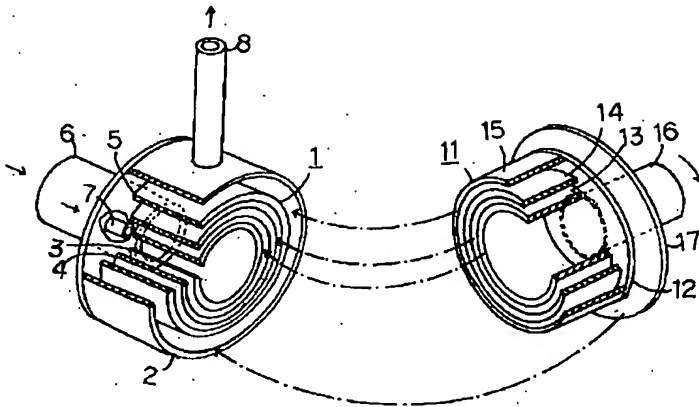
3～5、32～35 ステータのリング

13～15、42～45 ロータのリング

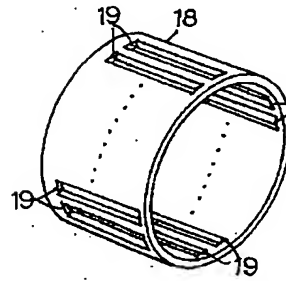
19、51 スリット
 20、50 細孔、ノズル
 21 ロジン系物質供給部
 22 乳化剤水溶液供給部

23 高濃度混合物生成工程
 24 水性エマルジョン生成工程
 25 希釈水供給部

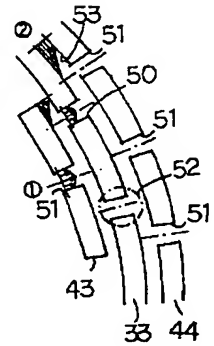
【図1】



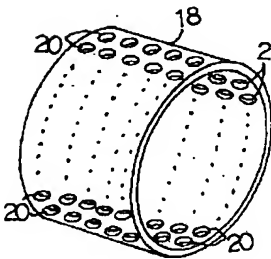
【図2】



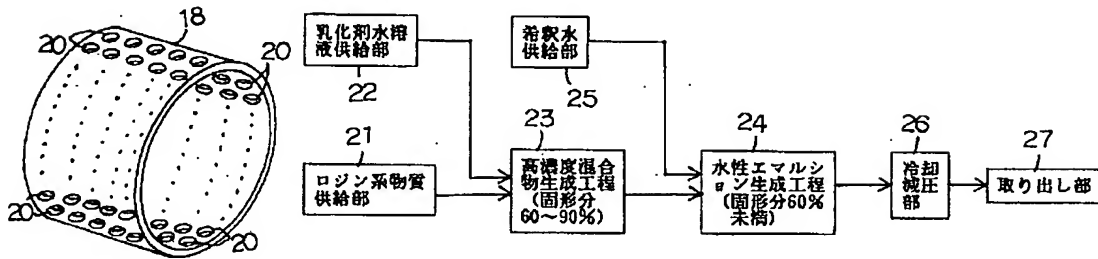
【図6】



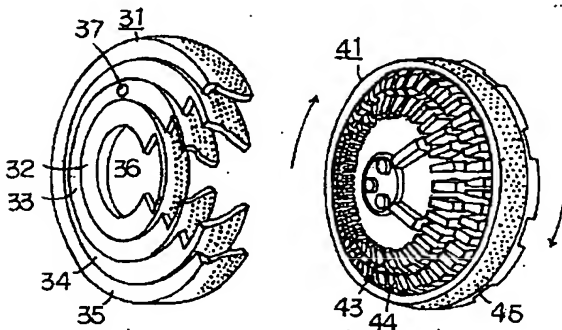
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 勝則

千葉県市原市八幡海岸通17番地2 日本ビ
ー・エム・シー株式会社内

(72)発明者 太田 浩二

千葉県市原市八幡海岸通17番地2 日本ビ
ー・エム・シー株式会社内